

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2432

(P2004-2432A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

A61K 7/11

F1

A61K 7/11

テーマコード(参考)

4C083

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2003-156312(P2003-156312)	(71) 出願人	392006020 ロレアル
(22) 出願日	平成15年6月2日(2003.6.2)		LOREAL
(31) 優先権主張番号	0206729		フランス国パリ75008、リュウ・ロア イタル 14番
(32) 優先日	平成14年5月31日(2002.5.31)	(74) 代理人	100059959 弁理士 中村 稔
(33) 優先権主張国	フランス(FR)	(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100065189 弁理士 穴戸 嘉一
		(74) 代理人	100074228 弁理士 今城 俊夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両親媒性ブロックコポリマーで濃厚化した毛髪用水性組成物

(57) 【要約】

【課題】 固定ポリマーの濃度を上げずに高いレベルの固定を得るスタイリング組成物の提供。

【解決手段】 少なくとも30質量%の親水性ブロックと疎水性ブロックを含む両親媒性線状ブロックコポリマーを用いてスタイリング組成物を濃厚化又はゲル化する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

化粧品に許容する水性媒体中に、

毛髪に対して有益な作用をもつ少なくとも1種のポリマーと、

少なくとも1種の親水性ブロックと少なくとも1種の疎水性ブロックを含み、該親水性ブロックが、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマー、ウレタン単位を含むブロックコポリマー及びシロキサン単位を含むブロックコポリマーを除く線状ブロックコポリマーの少なくとも80質量%である、少なくとも1種の水溶性又は水分散性線状ブロックコポリマーと

を組成物を濃厚化又はゲル化するのに十分な量で含む毛髪用組成物。

10

## 【請求項2】

毛髪に対して有益な作用をもつ該ポリマーが固定ポリマーであることを特徴とする、請求項1記載の毛髪用組成物。

## 【請求項3】

毛髪に対して有益な作用をもつ該ポリマーがコンディショニングポリマーであることを特徴とする、請求項1記載の毛髪用組成物。

## 【請求項4】

該親水性ブロックが該線状ブロックコポリマーの少なくとも60質量%であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の毛髪用組成物。

## 【請求項5】

該線状ブロックコポリマーが2ブロックコポリマー、3ブロックコポリマー及び多ブロックコポリマーより選ばれることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の毛髪用組成物。

20

## 【請求項6】

該線状ブロックコポリマーが、2ブロックコポリマー及び親水性中央ブロックと2つの疎水性サイドブロックを含む3ブロックコポリマーより選ばれることを特徴とする、請求項5記載の毛髪用組成物。

## 【請求項7】

該親水性ブロックが、アニオン水溶性モノマー、非イオン水溶性モノマー及びカチオン水溶性モノマー、又はその混合物より選ばれた水溶性モノマーから形成されることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の毛髪用組成物。

30

## 【請求項8】

該アニオン水溶性モノマーがエチレン系不飽和カルボン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレン-スルホン酸、ビニルスルホン酸及びビニルホスホン酸より選ばれることを特徴とする、請求項7記載の毛髪用組成物。

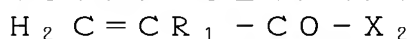
## 【請求項9】

該非イオン水溶性モノマーがアクリルアミド、 $C_{1-6}$ N-アルキル又は $C_{1-8}$ N、N-ジアルキルアクリルアミド、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、炭素原子4～9個を有する環状基を含むN-ビニルラクタム、ビニルアルコール、エチレンオキシド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート及びヒドロキシプロピルメタクリレートより選ばれることを特徴とする、請求項7記載の毛髪用組成物。

40

## 【請求項10】

該カチオン水溶性モノマーがジメチルジアリルアンモニウムクロリド、メチルビニルイミダゾリウムクロリド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、ビニルアミン及び下記式



(式中、 $R_1$  は水素原子又はメチル基であり、

50

$X_2$  は第一級、第二級又は第三級アミン官能基を少なくとも1つ又は第四級窒素原子を少なくとも1つもった直鎖又は分枝鎖  $C_{1-6}$  炭化水素基又は式  $NH R_2$  又は式  $N R_2 R_3$  を有する基であり、ここで、 $R_2$  と  $R_3$  は相互に独立して第一級、第二級又は第三級アミン官能基を少なくとも1つ又は第四級窒素原子を少なくとも1つもった直鎖又は分枝鎖  $C_{1-6}$  炭化水素基である。）

を有するモノマーより選ばれることを特徴とする、請求項7記載の毛髪用組成物。

【請求項11】

該疎水性ブロックが、ビニル芳香族モノマー、ジエン及びジエンのアルキル誘導体、クロロフレン、 $C_{1-10}$  アルキル、 $C_{6-10}$  アリール若しくは  $C_{1-10}$  アラルキルアクリレート、 $C_{1-10}$  アルキル、 $C_{6-10}$  アリール若しくは  $C_{1-10}$  アラルキルメタクリレート、酢酸ビニル、式  $CH_2=CH-O-R$  のビニルエーテル及び式  $CH_2=CH-CH_2-O-R$  のアリルエーテル（ここで、 $R$  は  $C_{1-6}$  アルキル基である。）、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、カプロラクトン、フッ素化された又はペルフルオロ鎖を有するエチレン、フロピレン及びビニルモノマーより選ばれた水溶性モノマーから形成されることを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載の毛髪用組成物。

10

【請求項12】

該親水性ブロックが、25モル%まで、好ましくは10モル%まで、理想的には5モル%までの請求項11記載の水不溶性モノマーを1種以上含むことを特徴とする、請求項7～10のいずれか1項に記載の毛髪用組成物。

20

【請求項13】

1つ又は複数の該疎水性ブロックが25モル%まで、好ましくは10モル%まで、理想的には5モル%までの請求項7～10のいずれか1項に記載の1種以上の水溶性モノマーを含むことを特徴とする、請求項9又は10記載の毛髪用組成物。

【請求項14】

該線状ブロックコポリマーが該毛髪用組成物に対して0.01質量%～10質量%、好ましくは0.1質量%～5質量%の割合で存在することを特徴とする、請求項1～13のいずれか1項に記載の毛髪用組成物。

【請求項15】

毛髪に有益なポリマーがカチオン、アニオン、非イオン又は両性ポリマーであることを特徴とする、請求項1～14記載の毛髪用組成物。

30

【請求項16】

毛髪に有益なカチオンポリマーが、アミン官能基を含むアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル又はアクリル酸若しくはメタクリル酸アミドのホモポリマー又はコポリマー、第四級アンモニウム官能基を含む多糖類、ビペラジニル単位とアルキレン又はヒドロキシアルキレン単位を含むポリマー、水溶性ポリアミノアミド、アルキルジアリルアミン又はジアルキルジアリルアンモニウム環化ポリマー、第四級ジアンモニウムポリマー、第四級ポリアンモニウムポリマー、ビニルピロリドンやビニルイミダゾールの第四級ポリマー、ポリアミン、メタクリロイルオキシ ( $C_{1-4}$ ) アルキルトリ ( $C_{1-4}$ ) アルキルアンモニウム塩のポリマー、及びキトサンより選ばれることを特徴とする、請求項15記載の毛髪用組成物。

40

【請求項17】

毛髪に有益な該非イオンポリマーがビニルピロリドンとビニルカプロラクタムのコポリマー、酢酸ビニルホモポリマー、ポリアルキルオキサソリン、酢酸ビニルとマレイン酸アルキルのコポリマー、アルキルアクリレートホモポリマー、アルキルメタクリレートホモポリマー、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルのコポリマー、アクリロニトリルと非イオンモノマーのコポリマー、ポリアミド、非イオンポリウレタン及び非イオンシリコンポリマーより選ばれることを特徴とする、請求項15記載の毛髪用組成物。

【請求項18】

毛髪に有益な該アニオンポリマーはアクリル酸とメタクリル酸又はその塩のホモポリマー

50

又はコポリマー、クロトン酸コポリマー、 $C_4 - 8$ モノ不飽和酸又は無水物コポリマー、カルボキシレート基を含むポリアクリルアミド、スルホン基を含むホモポリマー又はコポリマー、アニオンポリウレタン及びアニオンシリコングラフトポリマーより選ばれることを特徴とする、請求項15記載の毛髪用組成物。

【請求項19】

毛髪に有益な該両性ポリマーが酸性ビニル単位と塩基性ビニル単位を含むコポリマー、架橋アシル化ポリアミノアミド、双性イオン単位を含むポリマー、カルボキシル基を有するキトサン、部分アミノ化によって修飾された( $C_1 - 5$ )アルキルビニルエーテル/マレイン酸無水物コポリマー、両性ポリウレタン及び両性シリコングラフトポリマーより選ばれることを特徴とする、請求項15記載の毛髪用組成物。

10

【請求項20】

毛髪に有益な1種又は複数種の該ポリマーが0.01質量%~20質量%、好ましくは0.1質量%~10質量%の割合で存在することを特徴とする、請求項1~19のいずれか1項に記載の毛髪用組成物。

【請求項21】

揮発性又は非揮発性シリコン、アニオン、カチオン、両性又は非イオン界面活性剤、真珠光物質、乳白剤、顔料や着色剤、オイル、セラミドを含むワックス、有機又は鉱物のUVスクリーニング剤、フリーラジカルスカベンジャー、可塑剤、ビタミン類、タンパク、フケ止め剤、PHを調整固定する物質、酸化防止剤、防腐剤、ヘアダイ前駆物質又は酸化剤のような化粧品添加剤及び/又は配合補助剤を含有することを特徴とする、請求項1~20記載の毛髪用組成物。

20

【請求項22】

濃厚ローション、ゲル、クリーム又はペーストの形であることを特徴とする、請求項1~21のいずれか1項に記載の毛髪用組成物。

【請求項23】

毛髪に有益な少なくとも1種のポリマーを含む毛髪用水性組成物を濃厚化又はゲル化するための、少なくとも1種の親水性ブロックと少なくとも1種の疎水性ブロックを含み、該親水性ブロックがエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマー、ウレタン単位を含むブロックコポリマー及びシロキサン単位を含むブロックコポリマーを除く該線状ブロックコポリマーの少なくとも30質量%である、水溶性又は水分散性線状ブロックコポリマーの使用。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、毛髪に有益な少なくとも1種のポリマーを含む毛髪用水性組成物を濃厚化又はゲル化するための、少なくとも1種の親水性ブロックと少なくとも1種の疎水性ブロックを含み、該親水性ブロックが線状ブロックコポリマーの少なくとも30質量%である、線状ブロックコポリマーの使用、及びそのように濃厚化又はゲル化した毛髪用組成物に関する。

水性組成物を処方するために提唱されてきた多くの濃厚化又はゲル化ポリマーは、毛髪を洗浄、ケア、スタイリングするためのものであった。

40

これらのポリマーのうち最も頻繁に用いられるものは下記のものである。

キサンタンガム又はグアガムのような天然ポリマー、又はセルロース誘導体、デンプン、アルギン酸塩。これらの化合物は、濃厚組成物の化粧特性にしばしば悪影響を及ぼす。従って、毛髪を扱う場では、コンディショナの存在にもかかわらず、しばしば絹のような感じがせず、しばしば乾燥し、しばしば艶がなく見える。更に、これらの天然由来がゲル化力の変動に反映される原料の種々のバッチの間で再現性の問題を生じ得る。

グッドリッチ社から販売されているCaelubopolis(登録商標)のような架橋アクリル酸合成ポリマーや少なくとも部分的に中和された2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)ポリマー、例えば、クラリアント(Cleariant)社からHosetacelin(登録商標)AMPSの商品名で販売されている製品。しかしな

50

から、水中分散液の特殊で複雑なプロトコールがこれらの架橋ゲル化剤のために行われることが必要である。

#### 【0002】

これらの分散の問題を制限するために、現在、種々のゲル化剤、例えば、特に“分散しやすい” *Carbopol* である *Carbopol* (登録商標) *ETD*、又は *Seipiel* (登録商標) 305 の商品名でセビック社から販売されているポリアクリルアミドのような油又は油混合液に分散した架橋ゲル化剤が提唱されている。

しかしながら、水に *Carbopol* (登録商標) *ETD* を分散するためにポリマーを膨潤させる特殊なプロトコールを行うことが必要であり、油中分散液として供給されるゲル化剤は必ず界面活性剤と油相を組成物に導入し、前記相は毛髪に適用するために企図された組成物の場合には特に望ましくない。

本発明者は、驚くべきことに、下記に詳述される特定のグループのブロックコポリマーが上記従来技術の濃厚化ポリマーやゲル化ポリマーの欠点を克服するだけでなく、毛髪用化粧品組成物に存在する他のポリマーの作用を強化し得る固有の有益な作用をもつことも可能にすることを見出した。

本発明者は、また、毛髪用組成物を濃厚化又はゲル化するために本発明に従って用いられるブロックコポリマーが、分子内に親水性部分と疎水性部分から生じる両親媒性によって経時安定であるとともに組成物の透明かつ魅力のある外観によって反映される優れた均一性を濃厚組成物に与えることを見出した。

#### 【0003】

その結果、本発明は、毛髪に有益な少なくとも1種のポリマーを含む毛髪用水性組成物を濃厚化又はゲル化するための、少なくとも1種の親水性ブロックと少なくとも1種の疎水性ブロックを含み、該親水性ブロックがエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマー、ウレタン単位を含むブロックコポリマー及びシロキサン単位を含むブロックコポリマーを除く線状ブロックコポリマーの少なくとも80質量%である、水溶性又は微細な水分散性の線状ブロックコポリマーの使用に関する。

本発明は、また、化粧品に許容しうる水性媒体中に、

毛髪に有益な少なくとも1種のポリマーと、

少なくとも1種の親水性ブロックと少なくとも1種の疎水性ブロックを含み、該親水性ブロックがエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマー、ウレタン単位を含むブロックコポリマー及びシロキサン単位を含むブロックコポリマーを除く線状ブロックコポリマーの少なくとも80質量%である、少なくとも1種の水溶性又は微細な水分散性の線状ブロックコポリマーと

を組成物を濃厚化又はゲル化するのに十分な量で含む毛髪用組成物に関する。

#### 【0004】

本発明のために、“毛髪に有益なポリマー”という表現は固定特性をもつポリマー、即ち、毛髪に対する保持、又はコンディショニング特性を与えるポリマーを意味する。“コンディショニング特性”という言葉は、次の特性：毛髪のもつれのほどけ易さ、軟らかさ、輝き、滑らかさの少なくとも1つの改善を意味する。

組成物を“濃厚化又はゲル化するのに十分な量”という表現は、組成物に  $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (1ポアズ) より大きく、好ましくは  $0.2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (2ポアズ) より大きい  $Rheometer RM 180$  レオメータをせん断速度  $200 \text{ s}^{-1}$  で用いて  $25^\circ\text{C}$  の温度で測定した動的粘度を生じ得る量を意味する。

毛髪用水性組成物を濃厚化又はゲル化するために本発明に従って用いることができる線状ブロックコポリマーは、“両親媒性”コポリマー、即ち、疎水性ブロックと親水性ブロック双方を含むコポリマーである。

本発明によれば、“疎水性ブロック”という言葉は少なくとも75モル%の水不溶性モノマーを含むブロックを意味し、“親水性ブロック”という言葉は少なくとも75モル%の水溶性モノマーを含むブロックを意味する。

#### 【0005】

10

20

30

40

50

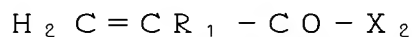
本発明に用いられるブロックコポリマーの親水性ブロックを形成する水溶性モノマーは、アニオン、非イオン又はカチオンモノマーであってもよく、単独で又は2種以上の異なるモノマーを含む混合物の形であってもよい。

アニオン水溶性モノマーの例としては、エチレン系不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸又はビニルホスホン酸が挙げられる。

非イオン水溶性モノマーとしては、特に、アクリルアミド、 $C_{1-6}$ -N-アルキル又は $C_{1-3}$ -N、N-ジアルキルアクリルアミド、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、炭素原子4~9個を有する環状基を含むN-ビニルラクタム、ビニルアルコール（酢酸ビニルの形で共重合してから加水分解する）、エチレンオキシド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート又はヒドロキシプロピルメタクリレートが挙げられる。

#### 【0006】

更に、カチオン水溶性モノマーとしては、例えば、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、メチルビニルイミダゾリウムクロリド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、ビニルアミン又は下記式



（式中、 $R_1$  は水素原子又はメチル基であり、

$X_2$  は第一級、第二級又は第三級アミン官能基を少なくとも1つ又は第四級窒素原子を少なくとも1つもった直鎖又は分枝鎖 $C_{1-6}$ 炭化水素基、又は式 $NHR_2$ 又は式 $NR_2R_3$ の基であり、ここで、 $R_2$ と $R_3$ は相互に独立して第一級、第二級又は第三級アミン官能基を少なくとも1つ又は第四級窒素原子を少なくとも1つもった直鎖又は分枝鎖 $C_{1-6}$ 炭化水素基である。）

を有するモノマーが挙げられる。

ブロックコポリマーの疎水性ブロックを形成する水不溶性モノマーは、好ましくはスチレン又はそのアルキル誘導体のようなビニル芳香族モノマー、例えば、4-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン又はビニルトルエン、ブタジエン又は1,3-ヘキサジエンのようなジエン、又はイソプレン又はジメチルブタジエンのようなジエンのアルキル誘導体、クロロプレン、 $C_{1-10}$ アルキル、 $C_{6-10}$ アリール又は $C_{6-10}$ アラールキルアクリレート又は $C_{1-10}$ アルキル、 $C_{6-10}$ アリール又は $C_{6-10}$ アラールキルメタクリレート、例えば、メチル、エチル、n-ブチル、2-エチルヘキシル、セチル、イソボルニル、フェニル又はベンジル、（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、式 $CH_2=CH-O-R$ のビニルエーテル又は式 $CH_2=CH-CH_2-O-R$ のアリルエーテル（ここで、 $R$ は $C_{1-6}$ アルキル基である。）、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、カプロラクトン、エチレン、プロピレン、フッ素化された又はペルフルオロ鎖を有するビニルモノマー、例えば、フルオロアルキルアクリレート又はメタクリレート、又はアルキル $\alpha$ -フルオロアクリレートより選ばれる。

#### 【0007】

ブロックコポリマーの疎水性ブロックと親水性ブロックの定義について上で示したように、水不溶性モノマーと水溶性モノマーは疎水性ブロックと親水性ブロックのそれぞれ少なくとも75モル%である。言いかえると、各疎水性ブロックは25モル%までの水溶性モノマーを1種以上含んでもよい。この割合は、好ましくは10モル%以下、理想的には5モル%以下である。

同様に、各親水性ブロックは25モル%まで、好ましくは10モル%まで、理想的には5モル%までの水不溶性モノマーを1種以上含んでもよい。

用いられる線状ブロックコポリマーには、それぞれ水溶性モノマーと水不溶性モノマーのみからなるものが含まれることは明らかである。これらのブロックは、同じタイプの2種

10

20

30

40

50

以上の異なるモノマーを含むホモポリマーブロック又はコポリマーブロックであってもよい。

“水溶性モノマー”という用語は、25℃において0.5%の重量濃度で導入し、場合によっては中和した場合、巨視的に均一で透明な溶液、即ち、波長500 nmで厚さ1 cmの試料による光透過率が少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%である溶液の生成を可能にするモノマーを意味する。

疎水性或いは親水性であり、コポリマー或いはホモポリマーである各ブロックの数平均分子量は、好ましくは500~100000、特に500~50000であり、多分散指数(Mw/Mn)が1.01~3.0、好ましくは1.1~2.5である。

#### 【0008】

本発明に用いられる線状ブロックコポリマーは、

式ABの2ブロックコポリマー、

式AB<sub>n</sub>A又はB<sub>n</sub>ABの3ブロックコポリマー、又は

少なくとも2つの親水性ブロックと少なくとも2つの疎水性ブロックが交互に並んだ多ブロックコポリマーであり、各ブロックAは親水性ブロックであり、各ブロックBは疎水性ブロックであり、同じポリマーのブロックAは同じでも異なってもよく、同じポリマーのブロックBは同じでも異なってもよい。

2ブロックコポリマーと親水性中央ブロックと2つの疎水性サイドブロックを含む3ブロックが特に好ましい。

前に示したように、毛髪用水性組成物に用いられる両親媒性ブロックコポリマーは水溶性か又は微細な水分散性である。

本特許出願において“水溶性”や“微細な水分散性”という用語は、25℃において0.1%の重量濃度で水に導入した場合、巨視的に均一で透明な又は半透明な溶液又は懸濁液、即ち、波長500 nmで1 cm厚さの試料による光透過率が少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%である溶液又は懸濁液を生成するポリマーを意味する。

この水に溶解又は微細に分散する能力は、両親媒性ブロックコポリマーの親水性ブロックの高割合に関連する。

この割合は、少なくとも30質量%でなければならず、好ましくは60質量%以上であるが、97質量%を超えない。

#### 【0009】

本発明のブロックポリマーはブロックポリマーを得るために通例用いられる合成法により調製することができる。例としては、アニオン又はカチオン重合、いろいろな方法で用いることができる制御フリーラジカル重合 (“New Method of Polymer Synthesis”, Blackie Academic & Professional, London, 1995, vol. 2, P. 1; Trends Polym. Sci. 4, P. 183 (1996), C. J. Hawkerを参照のこと)、例えば、原子移動ラジカル重合 (ATRP) (JACS, 117, P. 5614 (1995), Matyjaszewski et al. を参照のこと)、ニトロキシドのようなフリーラジカルによる方法 (Georges et al., Macromolecules, 1993, 26, 2987) が挙げられる。

これらの方法は、本発明のポリマーにおいて2つのタイプのブロックの一方だけを得るために用いることができ、もう一方のブロックは用いられる開始剤によって、又は親水性ブロックと疎水性ブロック間のカップリング反応によって最終ポリマーに導入される。

本発明の毛髪用水性組成物中の両親媒性線状ブロックコポリマーの量は、コポリマーの分子量、親水性ブロックと疎水性ブロックの数とサイズ、毛髪に有益なポリマーの量、得ることが所望される組成物の上記すべての粘度について述べることで多くのパラメータに左右される。

十分な濃厚化又はゲル化は、毛髪組成物に対して、一般的には0.01~10質量%、好ましくは0.1~5質量%の線状ブロックコポリマーの量で得られる。

10

20

30

40

50

本発明の毛髪組成物は、毛髪に有益な少なくとも１種のポリマーを含む。

このポリマーは、カチオン、アニオン、非イオン又は両性ポリマーであってもよい。

【００１０】

カチオンポリマーは、例えば、欧州特許第０ ８ ８ ７ ３ ５ ４号、フランス特許第２ ２ ７ ０ ８ ４ ６号、同第２ ３ ８ ３ ６ ６ ０号、同第２ ５ ９ ８ ６ １ １号、同第２ ４ ７ ０ ５ ９ ６号、同第２ ５ １ ９ ８ ６ ３号の特許出願に記載されるものより選ばれる。

好ましいカチオンポリマーは、高分子主鎖の一部をなしているか又はそれに直接結合している側鎖基がもっている第一級、第二級、第三級及び／又は第四級アミン基を有する単位を含むものより選ばれる。

カチオンポリマーのうち、特にポリアミン、ポリアミノアミド、第四級ポリアンモニウム

10

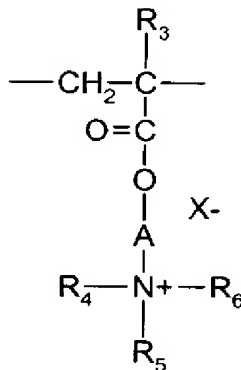
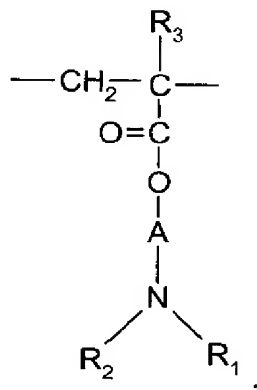
タイプのポリマーを挙げることができる。これらは既知の生成物である。  
本発明に従って用いることができかつ特に挙げることができるポリアミン、ポリアミノアミド、第四級ポリアンモニウムタイプのポリマーは、フランス特許第２ ５ ０ ５ ３ ４ ８号又は同第２ ５ ４ ２ ９ ９ ７号に記載されるものである。これらのポリマーのうち下記

のものを特に挙げることができる。  
(１) 下記式の単位を含む、アミン官能基を有するアクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステル又はアクリル酸アミド若しくはメタクリル酸アミドから誘導されたホモポリマー又はコポリマー。

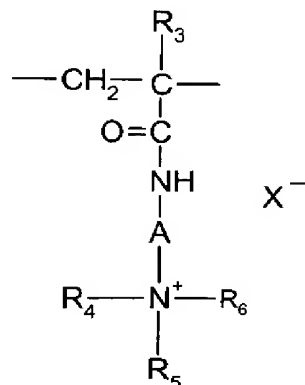
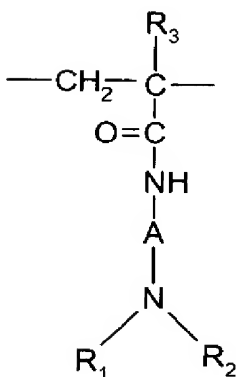
【００１１】

【化１】

20



30



40

【００１２】

(式中、R<sub>3</sub> は同じでも異なってもよく、水素又はC H<sub>3</sub> 基であり、

A は同じでも異なってもよく、炭素原子１～６個、好ましくは炭素原子２又は３個を有する線状又は分枝鎖アルキル基、又は炭素原子１～４個を有するヒドロキシアルキル基であり、

50



$R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は同じでも異なってもよく、炭素原子 1～18 個を有するアルキル基又はベンジル基、好ましくは炭素原子 1～6 個を有するアルキル基であり、

$R_1$ 、 $R_2$  は同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子 1～6 個を有するアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基であり、

$X^-$  はメトスルフェートアニオンのような鉱酸又は有機酸又は塩素又は臭素のようなハライドから誘導されたアニオンである。

(1) のコポリマー群は、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、 $C_{1-4}$  低級アルキル基で窒素について置換されたアクリルアミドやメタクリルアミド、アクリル酸又はメタクリル酸又はそのエステルから誘導された基、ビニルピロリドン又はビニルカプロラクタムのようなビニルラクタム、又はビニルエステルより選ぶことができるモノマーから誘導された 1 以上の単位を含むことができる。

#### 【0013】

(1) のコポリマーのうち下記のコポリマーを特に挙げることができる。

—アクリルアミドと硫酸ジメチル又は八口ゲン化ジメチルで四級化されたジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマー、例えば、ハーキュレス社から Hecofloc の商品名で販売されている製品、

—アクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマー、例えば、欧州特許出願第 080 976 号に記載され、チバガイギー社から Binacquat P 100 の商品名で販売されているコポリマー、

—アクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトスルフェートのコポリマー、ハーキュレス社から Reten の商品名で販売されているコポリマー、

—四級化又は非四級化ビニルピロリドン/ジアルキルアミノアルキルアクリレート又はメタクリレートコポリマー、例えば、Gafquat (登録商標) 734 又は Gafquat (登録商標) 755 のような ISP 社から Gafquat (登録商標) の商品名で販売されている製品、又はコポリマー 845、958、937 として知られる製品。これらのポリマーは、フランス特許第 2 077 143 号と同第 2 393 573 号に詳述されている。

—ジメチルアミノエチルメタクリレート/ビニルカプロラクタム/ビニルピロリドンターポリマー、例えば、ISP 社から Gaffix (登録商標) VC 713 の商品名で販売されている製品、

—ビニルピロリドン/メタクリルアミドフロビリジメチルアミンコポリマー、ISP から Sotlex (登録商標) CC 10 の商品名で特に販売されている、

—四級化ビニルピロリドン/ジメチルアミノフロビルメタクリルアミドコポリマー、例えば、ISP 社から Gafquat (登録商標) HS 100 の商品名で販売されている製品。

#### 【0014】

(2) 第四級アンモニウム基を含むセルロースエーテル誘導体、フランス特許第 1492 597 号に記載され、特にユニオンカーバイドコーポレーション社から “JR” (JR 400、JR 125、JR 30M) 又は “LR” (LR 400、LR 30M) の商品名で販売されているポリマー。これらのポリマーは、トリメチルアンモニウム基で置換されたエポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロース第四級アンモニウムとして CTF A 辞典に定義されている。

(3) ヒドロキシアルキルセルロースのような米国特許第 4 131 576 号に特に記載された水溶性第四級アンモニウムモノマーとグラフトしたセルロース又はセルロース誘導体のコポリマーのようなカチオンセルロース誘導体、例えば、メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム、メタクリルアミドフロビルトリメチルアンモニウム又はジメチルジアリルアンモニウム塩と特にグラフトしたヒドロキシメチルー、ヒドロキシエチルー又はヒドロキシフロビルセルロース。

この定義に対応する市販品は、特にナショナルスターチ社から Celquat (登録商標) L 200 や Celquat (登録商標) H 100 の商品名で販売されている製品で

10

20

30

40

50

ある。

【0015】

(4) 米国特許第 3 589 578 号や同第 4 031 307 号に特に記載されているカチオン多糖類、例えば、トリアルキルアンモニウムカチオン基を有するグアガム。例えば、2, 3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムの塩（例えば、塩化物）で変性したグアガムが使われる。

そのような製品はメイホール社から *Jaqual*（登録商標）C138、*Jaqual*（登録商標）C15、*Jaqual*（登録商標）C17、*Jaqual*（登録商標）C162 の商品名で特に販売されている。

(5) ビベラジニル単位と直鎖又は分枝鎖を含む 2 価のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基からなり、任意により酸素原子、イオウ原子又は窒素原子又は芳香環又は複素環で中断されたポリマー、又はそれらのポリマーの酸化及び／又は四級化生成物。そのようなポリマーは、特にフランス特許第 2 162 025 号や同第 2 280 361 号に記載されている。

【0016】

(6) 特に酸性化合物とポリアミンとの重縮合によって調製された水溶性ポリアミノアミド。これらのポリアミノアミドはエビハロヒドリン、ジエポキシド、ジアニド、不飽和ジアニド、ビス不飽和誘導体、ビスハロヒドリン、ビスアゼチジニウム、ビスハロアシルジアミン、ビスアルキルハライド又はビスハロヒドリン、ビスアゼチジニウム、ビスハロアシルジアミン、ビスアルキルハライド、エビハロヒドリン、ジエポキシド又はビス不飽和誘導体と反応性である二官能化合物の反応から生じるオリゴマーで架橋され得る。架橋剤はポリアミノアミドのアミン基に対して 0.025～0.35 モルの範囲の割合で用いられる。これらのポリアミノアミドはアルキル化することができ、1 種以上の第三級アミン官能基を含む場合には四級化され得る。そのようなポリマーは、特にフランス特許第 2 252 840 号や同第 2 368 508 号に記載されている。

(7) ポリアルキレンポリアミンとポリカルボン酸との縮合に続いて二官能基剤でアルキル化することから得られるポリアミノアミド誘導体。例えば、アジピン酸／ジアルキルアミノヒドロキシアルキルジアルキレントリアミンポリマーを挙げることができ、ここで、アルキル基は炭素原子 1～4 個を有し、好ましくはメチル基、エチル基又はプロピル基であり、アルキレン基は炭素原子 1～4 個を有し、好ましくはエチレン基である。そのようなポリマーは特にフランス特許第 1 583 363 号に記載されている。

これらの誘導体のうち、特にサンド社から *Calectine*（登録商標）F、F4 又は F8 の商品名で販売されているアジピン酸／ジメチルアミノヒドロキシプロピル／ジエチレントリアミンポリマーを挙げることができる。

【0017】

(8) 2 つの第一級アミン基と少なくとも 1 つの第二級アミン基を有するポリアルキレンポリアミンとジグリコール酸及び炭素原子 3～8 個を有する飽和ジカルボン酸より選ばれたジカルボン酸との反応によって得られるポリマー。ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸とのモル比は、0.8 : 1～1.4 : 1 であり、それから得られるポリアミノアミドを、ポリアミノアミドの第二級アミン基に対するエビクロロヒドリンのモル比 0.5 : 1～1.8 : 1 でエビクロロヒドリンと反応させる。そのようなポリマーは、米国特許第 3 227 615 号や同第 2 961 347 号に記載されている。

この種のポリマーは、アジピン酸／エポキシプロピル／ジエチレントリアミンコポリマーの場合にハーキュレス社から *Hercoset*（登録商標）57 の商品名で又はハーキュレス社から PD 170 又は *Delsette*（登録商標）101 の商品名で販売されている。

(9) 鎖の主成分として下記式 (Va) 又は (Vb) に対応する単位を含むホモポリマー又はコポリマーのようなアルキルジアリルアミン又はジアルキルジアリルアンモニウムのシクロポリマー。

【0018】

10

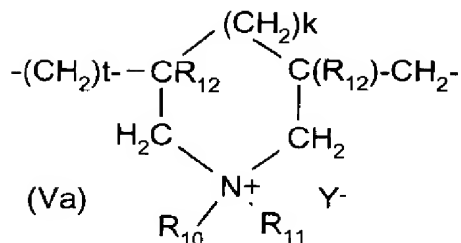
20

30

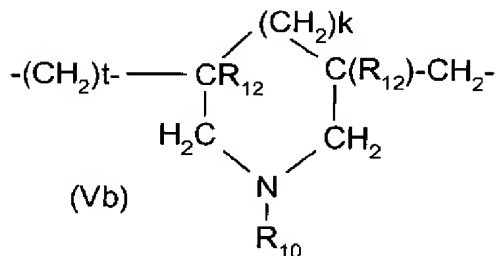
40

50

## 【化 2】



10



## 【0019】

20

(式中、 $k$  と  $t$  は 0 又は 1 であり、 $k + t$  は 1 であり；

$R_{12}$  は水素原子又はメチル基であり；

$R_{10}$  及び  $R_{11}$  は各々独立して炭素原子 1 ～ 6 個を有するアルキル基、 $C_{1-5}$  ヒドロキシアルキル基、低級 ( $C_1 - C_4$ ) アミドアルキル基であ、 $R_{10}$  と  $R_{11}$  はそれらが結合している窒素原子と共にピペリジル又はモルホリニルのような複素環でもあり；

$Y^-$  は臭素、塩素、酢酸、ホウ酸、クエン酸、酒石酸、重硫酸、重亜硫酸、硫酸又はリン酸のようなアニオンである。)

これらのポリマーは、フランス特許第 2 0 8 0 7 5 9 号及びその追加特許第 2 1 9 0 4 0 6 号に記載されている。

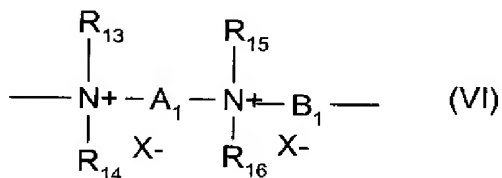
上で定義したポリマーのうち、特にカルゴン社から Merquat (登録商標) 100 の商品名で販売されているジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマー (及び重量平均低分子量の同族体) と Merquat (登録商標) 550 の商品名で販売されているジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマーを挙げることができる。

30

(10) 式 (VI) に対応する反復単位を含む第四級ジアンモニウムポリマー。

## 【0020】

## 【化 3】



40

## 【0021】

(式中、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$  及び  $R_{16}$  は同じでも異なってもよく、炭素原子 1 ～ 20 個を有する脂肪族基、脂環式基、又はアリール脂肪族基又は低級ヒドロキシアルキル脂肪族基であり、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$  及び  $R_{16}$  は一緒に又は別個にそれらが結合している窒素原子と共に窒素以外の第 2 ヘテロ原子を任意に含む複素環でもあり、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$  及び  $R_{16}$  はニトリル基、エステル基、アシル基又はアミド基又は基  $\text{---CO}$

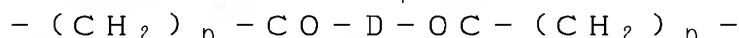
50

—O—R<sub>17</sub>—D又は—CO—NH—R<sub>17</sub>—Dで置換された直鎖又は分枝鎖C<sub>1-6</sub>アルキル基でもあり、ここで、R<sub>17</sub>はアルキレン基であり、Dは第四級アンモニウム基である；

A<sub>1</sub>及びB<sub>1</sub>は直鎖又は分枝鎖、飽和又は不飽和であってもよく、1つ以上の芳香環又は1つ以上の酸素原子又はイオウ原子又はスルホキシド基、スルホン基、ジスルフィド基、アミノ基、アルキルアミノ基、ヒドロキシ基、第四級アンモニウム基、ウレイド基、アミド基又はエステル基を主鎖に含有、結合又は挿入することができる炭素原子2～20個を有するポリメチレン基であり、

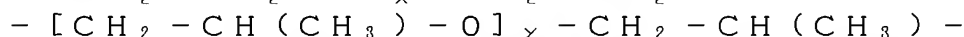
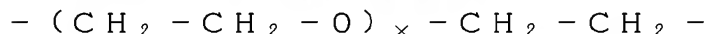
X<sup>-</sup>は鉱酸又は有機酸から誘導されたアニオンであり；

A<sub>1</sub>とR<sub>13</sub>とR<sub>15</sub>はそれらが結合している2つの窒素原子とピペラジン環を形成することができ、A<sub>1</sub>が直鎖又は分枝鎖、飽和又は不飽和アルキレン基又はヒドロキシアルキレン基である場合には、B<sub>1</sub>は基：



であってもよく、ここで、Dは

a) 式： —O—Σ—O—のグリコール残基、ここで、Σは直鎖又は分枝鎖炭化水素基又は下記式の1つに対応する基である：



ここで、xとyは特定のユニークな重合度である1～4の整数又は平均重合度である1～4の数である；

【0022】

b) ピペラジン誘導体のような第二級ビスジアミン残基；

c) 式： —NH—Y—NH—の第二級ビスジアミン残基、ここで、Yは直鎖又は分枝鎖炭化水素基である、又は2価基—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—S—S—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—；

d) 式： —NH—CO—NH—のウレイレン基

である。

好ましくは、X<sup>-</sup>は塩素又は臭素のようなアニオンである。

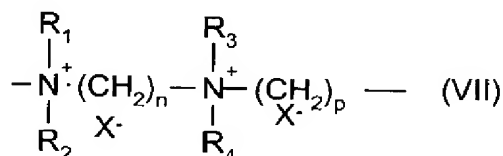
これらのポリマーの数平均分子量は、一般的には1000～100000である。

この種のポリマーは、特にフランス特許第2 320 330号、同第2 270 846号、同第2 316 271号、同第2 336 434号、同第2 413 907号、米国特許第2 273 780号、同第2 375 853号、同第2 388 614号、同第2 454 547号、同第3 206 462号、同第2 261 002号、同第2 271 378号、同第3 874 870号、同第4 001 432号、同第3 929 990号、同第3 966 904号、同第4 005 193号、同第4 025 617号、同第4 025 627号、同第4 025 653号、同第4 026 945号、同第4 027 020号に記載されている。

特に、下記式に対応する反復単位からなるポリマーを用いることが可能である。

【0023】

【化4】



【0024】

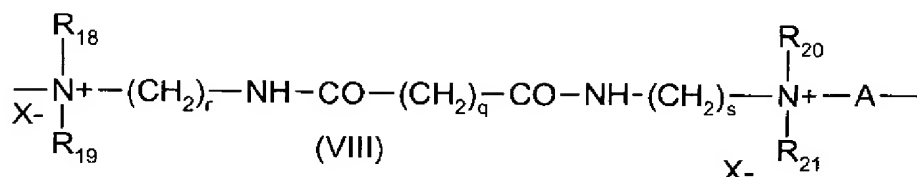
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は同じでも異なってもよく、炭素原子1～4個有するアルキル基又はヒドロキシアルキル基であり、n及びpは2～20の範囲にある整数であり、X<sup>-</sup>は鉱酸又は有機酸から誘導されたアニオンである。

特に好ましい式(VII)の化合物は、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ がメチル基であり、 $n = 3$ 、 $P = 6$ 、 $X = Cl$ である化合物であり、塩化ヘキサジメトリン(CTF A)として既知である。

(11) 下記式(VIII)の単位からなる第四級ポリアンモニウムポリマー。

【0025】

【化5】



10

【0026】

(式中、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 及び $R_{21}$ は同じでも異なってもよく、水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、 $\beta$ -ヒドロキシエチル基、 $\beta$ -ヒドロキシプロピル基又は $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_pOH$ 基であるが、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 及び $R_{21}$ は同時に水素原子ではなく、ここで、 $P$ は0又は1~6の整数である、

$r$ 及び $s$ は同じでも異なってもよく、1~6の範囲にある整数であり、

$q$ は0又は1~84の範囲にある整数であり、

20

$X^-$ はハライドのようなアニオンであり、

$A$ はジハライド基であり、好ましくは $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ であることが好ましい。) )

そのような化合物は、特に欧州特許出願第122 324号に記載されている。

これらの製品のうち、例えば、ミラノール社から販売されている"Miranol(登録商標) A 15"、"Miranol(登録商標) AD 1"、"Miranol(登録商標) A 21"、"Miranol(登録商標) 175"を挙げることができる。

(12) ビニルピロリドンやビニルイミダゾールの第四級ポリマー、例えば、BAS F社からLuviquat(登録商標) FC 905、FC 550、FC 370の商品名で販売されている製品。特にビニルピロリドンとメチルビニルイミダゾリウムクロリドのコポリマーを挙げることができる。

30

【0027】

(13) ポリアミン、例えば、CTFA辞典における"ポリエチレングリコール(15) 獣脂ポリアミン"の参照名でコグニスから販売されている製品Polynquat(登録商標) H。

(14) 架橋又は非架橋メタクリロイルオキシ( $C_{1-4}$ )アルキルトリ( $C_{1-4}$ )アルキルアンモニウム塩ポリマー、例えば、塩化メチルで四級化したジメチルアミノエチルメタクリレートのホモ重合、又はアクリルアミドと塩化メチルで四級化したジメチルアミノエチルメタクリレートとの共重合によって得られたポリマー。続いてホモ重合又は共重合はオレフィン不飽和を有する化合物、特にメチレンビスアクリルアミドで架橋される。

40

鉱油中前記コポリマーの50質量%を含む分散液の形のアクリルアミド/メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド架橋コポリマー(重量で20/80)を特に用いることができる。この分散液はアライドコロイド社によるSalcare(登録商標) SC 92の商品名で販売されている。鉱油中又は液体エステル中約50質量%のホモポリマーを含むメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋ホモポリマーを用いることもできる。これらの分散液は、アライドコロイド社からSalcare(登録商標) SC 95やSalcare(登録商標) SC 96の商品名で販売されている。

【0028】

本発明の関連で用い得る他のカチオンポリマーは、カチオンタンパク質又はカチオンタン

50

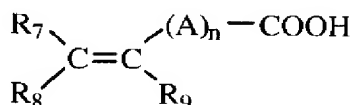
バク質加水分解物、ポリアルキレンイミン、特にポリエチレンイミン、ビニルピリジン単位又はビニルピリジニウム単位を含むポリマー、ポリアミンとエピクロロヒドリンの縮合物、第四級ポリウレイレン、カチオンキチン誘導体、又はアミノ官能シリコンである。本発明の化粧品組成物に用いることができるすべてのカチオンポリマーのうち、第四級アンモニウム基を含むセルロースエーテル誘導体、例えば、ユニオンカーバイドコーポレーションから JR 400 の商品名で販売されている製品、カチオンシクロポリマー、特にカルゴン社から Me r q u a t (登録商標) 100、Me r q u a t (登録商標) 550、Me r q u a t (登録商標) 8 の商品名で販売されているジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマー又はコポリマー、2、3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウム塩で変性したグアガムのようなカチオン多糖類、ビニルピロリドンとビニルイミダゾールの四級化コポリマー、上記式 (VI) と (VII) の反復単位を含むことが好ましい第四級ポリアンモニウム重縮合、又はその混合物を用いることが好ましい。

10

一般的に用いられる有益なアニオンポリマーは、カルボン酸、スルホン酸又はリン酸から誘導される基を含むポリマーであり、数平均分子量が約 500~5000000 である。カルボキシル基は、不飽和モノカルボン酸モノマー又はジカルボン酸モノマー、例えば、下記式に対応するものによって与えられる。

【0029】

【化6】



20

【0030】

(式中、nは0~10の整数であり、

A<sub>1</sub>はメチレン基であり、任意により、1より大きいときに不飽和基の炭素原子又は隣接のメチレン基に酸素又はイオウのようなヘテロ原子を介して結合し、

R<sub>7</sub>は水素原子又はフェニル基又はベンジル基であり、

R<sub>8</sub>は水素原子又は低級アルキル基又はカルボキシル基であり、

R<sub>9</sub>は水素原子、低級アルキル基又は-CH<sub>2</sub>-COOH基、フェニル基又はベンジル基である。)

30

上記式において、低級アルキル基は、好ましくは炭素原子1~4個、特にメチル基やエチル基を含む基である。

本発明に好ましいカルボン酸を含む有益なアニオンポリマーは、下記のものである。

A) アクリル酸又はメタクリル酸ホモ又はコポリマー、又はその塩、特にアライドコロイド社から V e r s i c o l (登録商標) E又はK、BASF社から U i t r a c o l の商品名で販売されている製品、ハーキュレス社から R e t e n (登録商標) 421、423又は425の商品名でナトリウム塩の形で販売されているアクリル酸とアクリルアミドのコポリマー、又はポリヒドロキシカルボン酸のナトリウム塩。

【0031】

40

B) アクリル酸又はメタクリル酸と、エチレン、スチレン、ビニルエステル、アクリル酸又はメタクリル酸エステルのようなモノエチレンモノマーとのコポリマー、ポリエチレングルコールのようなポリアルキレングリコールにグラフトされていてもよく、架橋されていてもよい。そのようなポリマーは、特にフランス特許第1、222、944号、ドイツ特許出願第2、330、956号に記載され、この種のコポリマーは、特に L u x e m b o u r g 特許出願第75370号や同第75371号に記載される鎖中に任意によりN-アルキル化及び/又はN-ヒドロキシアルキル化アクリルアミド単位を含み、アメリカンシアナミド社から Q u a d r a m e r (登録商標) の商品名で販売もされている。アクリル酸とC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルメタクリレートのコポリマー、ビニルピロリドン、アクリル酸、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、例えば、ラウリルのメタクリレートのターポリマー、例えば、

50

I S P 社から *Acryli done* (登録商標) L M の商品名で販売されている製品、メ  
タクリル酸／アクリル酸エチル／*terter* アクリル酸ブチルターポリマー、例えば、B  
A S F 社から *Luvimer* (登録商標) 1 0 0 P の商品名で販売されている製品を挙  
げることができる。

#### 【0032】

C) 鎖内に酢酸ビニル単位又はフロビオン酸ビニル単位を含むもののようなクロトン酸、  
任意により直鎖又は分枝鎖飽和カルボン酸と炭素原子を少なくとも5個含むもののような  
長鎖炭化水素とのアリルエステル又はメタリルエステル、ビニルエーテル又はビニルエス  
テルのようなこれらのポリマーは任意によりグラフトや架橋されることが可能である他の  
モノマー、又は $\alpha$ -又は $\beta$ -環状カルボン酸のビニル、アリル又はメタリルエステルから  
誘導されるコポリマー。そのようなポリマーは、特に、フランス特許第1 2 2 2 9 4  
4号、同第1 5 8 0 5 4 5号、同第2 2 6 5 7 8 2号、同第2 2 6 5 7 8 1  
号、同第1 5 6 4 1 1 0号、同第2 4 3 9 7 9 8号に記載されている。この種類  
に包含される市販品は、ナショナルスターチ社から販売されている樹脂28-29-30  
、26-13-14、28-13-10である。

10

D) 下記のものより選ばれるC<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>モノ不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される  
コポリマー:

— (i) 1種以上のマレイン酸、フマル酸又はイタコン酸又は無水物と(ii)ビニ  
ルエステル、ビニルエーテル、ビニルハライド、フェニルビニル誘導體、アクリル酸及び  
そのエステルより選ばれた少なくとも1種のモノマーを含むコポリマー、これらのコポリ  
マーの無水物官能基はモノエステル化又はモノアミノ化されてもよい。そのようなポリマ  
ーは、特に米国特許第2 0 4 7 3 9 8号、同第2 7 2 3 2 4 8号、同第2 1 0  
2 1 1 3号、英国特許第8 3 9 8 0 5号に記載され、特にI S P 社から *Ganther*  
*z* (登録商標) A N 又は E S の商品名で販売されている。

20

#### 【0033】

— (i) 1種以上のマレイン酸、シトラコン酸又はイタコン酸の無水物単位と(ii)  
鎖内に1種以上のアクリルアミド基、メタクリルアミド基、 $\alpha$ -オレフィン基、アクリ  
ル酸エステル基、メタクリル酸エステル基、アクリル酸基、メタクリル酸基又はビニルビ  
ロリドン基を含んでいてもよいアリルエステル又はメタリルエステルより選ばれた1種以  
上のモノマーを含むコポリマー、これらのコポリマーの無水物官能基はモノエステル化又  
はモノアミノ化されてもよい。

30

これらのポリマーは、例えば、出願人によるフランス特許第2 3 5 0 3 8 4号や同第  
2 3 5 7 2 4 1号に記載されている。

E) カルボキシレート基を含むポリアクリルアミド。

スルホン基を含むポリマーは、ビニルスルホン単位、スチレンスルホン単位、ナフタレン  
スルホン単位又はアクリルアミドアルキルスルホン単位を含むポリマーである。

これらのポリマーは、特に下記のものより選ぶことができる。

— 分子量が約1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 のポリビニルスルホン酸塩、又はアクリル酸又はメ  
タクリル酸又はそのエステルのような不飽和モノマー、又はアクリルアミド又はその誘  
導體、ビニルエーテル又はビニルビロリドンのような不飽和モノマーとのコポリマー。

40

— ポリスチレンスルホン酸塩、例えば、ナショナルスターチから、例えば、*Fléxan*  
(登録商標) 5 0 0 や *Fléxan* (登録商標) 1 3 0 の商品名で販売されているナトリ  
ウム塩。これらの化合物はフランス特許第2 1 9 8 7 1 9号に記載されている。

— ポリアクリルアミドスルホン酸塩、米国特許第4 1 2 8 6 3 1号に挙げられている  
もの、特にヘンケルから *Cosmedia Polymers* (登録商標) H S P 1 1 8  
0 の商品名で販売されているポリアクリルアミドエチルフロパンスルホン酸。

#### 【0034】

本発明の毛髪組成物において用いることができる有益な両性ポリマーは、鎖内にランダム  
に分布された単位BとCを含むポリマーより選ぶことができ、ここで、Bは塩基性窒素原  
子を少なくとも1つ含むモノマーより誘導された単位であり、Cはカルボキシル基又はス

50

ルホン基を1種以上含むモノマーから誘導された単位である。有益な両性ポリマーはカルボキシベタイン型又はスルホベタイン型の双性イオンを含むことができる。

少なくとも1つが炭化水素基を介してカルボン酸基又はスルホン酸基をもつ第一級、第二級、第三級又は第四級アミン基を含むカチオン主鎖を有するポリマーであってよい。有益な両性ポリマーは、カルボキシル基の1つが1つ以上のアミン基を含むポリアミンと反応した $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸から誘導されたアニオン鎖を有してもよい。

上で示した定義に対応する有益な両性ポリマーは、特に下記ポリマーより選ばれる。

(1) カルボキシル基をもったビニル化合物から誘導されたモノマー、例えば、特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸と、少なくとも1つの塩基性原子を含む置換ビニル化合物、例えば、特にジアルキルアミノアルキルメタクリレート又はアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド又はアクリルアミドから誘導された塩基性モノマーの共重合から得られるポリマー。そのような化合物は、米国特許第3 836 537号に記載されている。

#### 【0035】

(2) 下記のものから誘導された単位を含むポリマー。

(a) アクリルアミド及び窒素原子についてアルキル基で置換されたメタクリルアミドより選ばれた少なくとも1種のモノマー、

(b) 1つ以上のカルボキシル基を含む少なくとも1種の酸性コモノマー、

(c) 少なくとも1種の塩基性コモノマー、例えば、アクリル酸やメタクリル酸の第一級、第二級、第三級、第四級アミン置換基を含むエステル、又は硫酸ジメチル又は硫酸ジエチルによるジメチルアミノエチルメタクリレートの四級化生成物。

本発明に特に好ましいN-置換アクリルアミド又はメタクリルアミドは、アルキル基が炭素原子2〜12個を有する基、特にN-エチルアクリルアミド、N-セトリブチルアクリルアミド、N-セトリブチルアクリルアミド、N-セトリブチルアクリルアミド、N-セトリブチルアクリルアミド又は対応するメタクリルアミドである。

酸性コモノマーは、特に、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸又はフマル酸、又はマレイン酸又はフマル酸又は無水物の炭素原子1〜4個を有するアルキルモノエステルより選ばれる。

好ましい塩基性コモノマーは、アミノエチルメタクリレート、ブチルアミノエチルメタクリレート、N,N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート又はN-セトリブチルアミノエチルメタクリレートである。

#### 【0036】

CTFA (4th ed., 1991) 名がオクチルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマーであるコポリマー、例えば、ナショナルスターチ社からAmphomel (登録商標) 又はLovoclon (登録商標) 47の商品名で販売されている製品が特に用いられる。

(3) 下記一般式を有するポリアミノアミドから誘導された架橋した一部又は全部アルキル化ポリアミノアミド。

—(CO—R<sub>10</sub>—CO—X)—

(式中、R<sub>10</sub>は飽和ジカルボン酸、エチレン2重結合を含むモノ又はジカルボン酸脂肪酸、これらの酸の炭素原子1〜6個を有する低級アルカノールのエステル又は前記酸のいずれか1つをビス(第一級)アミン又はビス(第二級)アミンに付加することから誘導される基から誘導される2価基であり、Xはビス(第一級)、モノ又はビス(第二級)ポリアルキレンポリアミン基であり、好ましくは

60〜100モル%の割合で下記基

—NH—[(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>—NH]<sub>p</sub>—

ここで、x = 2、p = 2又は3、又はx = 3、p = 2であり、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン又はジプロピレントリアミンから誘導される基：

0〜40モル%の割合で下記基

10

20

30

40

50



—NH—[(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>—NH]<sub>p</sub>—

ここで、 $x = 2$ 、 $p = 1$ であり、エチレンジアミンから誘導される基、又はピペラジンから誘導される下記基：

【0037】

【化7】



10

【0038】

0～20モル％の割合でヘキサメチレンジアミンから誘導される下記基

—NH—(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—NH—

である。）

これらのポリアミノアミドは、ポリアミノアミドのアミノ基当たり0.025～0.35モルの架橋剤を用いてエビハロヒドリン、ジエポキシド、2無水物及びビス不飽和誘導体から選ばれた二官能架橋剤を付加することにより架橋され、アクリル酸、クロロ酢酸又はアルカンスルトン、又はその塩の作用によってアルキル化される。

飽和カルボン酸は、好ましくは、炭素原子6～10個を有する酸、例えば、アジピン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸又は2,4,4-トリメチルアジピン酸、テレフタル酸、エチレン二重結合を含む酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸又はイタコン酸より選ばれる。

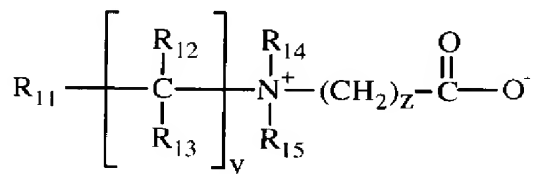
20

アルキル化に用いられるアルカンスルトンは、好ましくはフロパンスルトン又はブタンスルトンであり、アルキル化剤の塩は、好ましくはナトリウム塩又はカリウム塩である。

(4) 下記式を有する双性イオン単位を含むポリマー。

【0039】

【化8】



30

【0040】

(式中、 $R_{11}$ は重合可能な不飽和基、例えば、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基又はメタクリルアミド基であり、 $y$ と $z$ は各々1～3の整数であり、 $R_{12}$ と $R_{13}$ は水素原子、メチル基、エチル基又はフロビル基であり、 $R_{14}$ と $R_{15}$ は水素原子又はアルキル基であるが、 $R_{14}$ と $R_{15}$ の炭素原子の合計が10を超えない。)そのような単位を含むポリマーは、非双性イオンモノマー、例えば、ジメチル又はジエチルアミノエチルアクリレート又はメタクリレート又はアルキルアクリレート又はメタクリレート、アクリルアミド又はメタクリルアミド又は酢酸ビニルから誘導される単位を含むことができる。

40

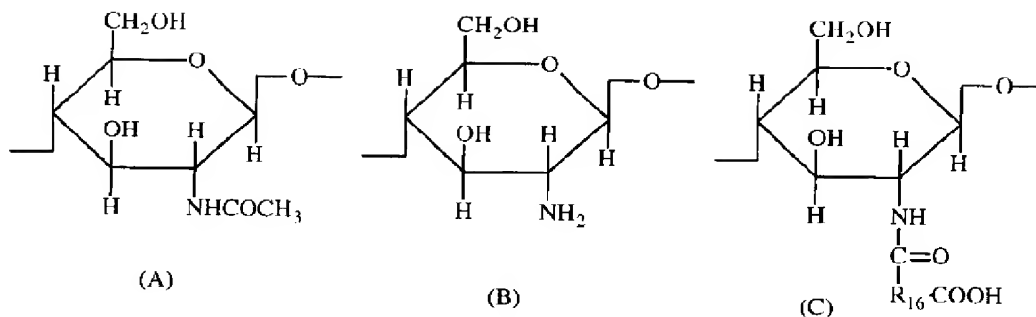
一例として、メチルメタクリレート/ジメチルカルボキシメチルアミノメチルエチルメタクリレートのコポリマー、例えば、サンド社からDiaform (登録商標) 301の商品名で販売されている製品を挙げることができる。

(5) 下記式に対応するモノマー単位を含むキトサンから誘導されたポリマー、及びこれらの化合物と塩基又は酸とにより形成された塩。

【0041】

【化9】

50



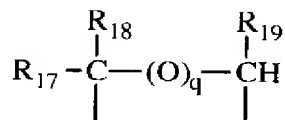
10

## 【0042】

単位(A)は0～30%の割合で、単位(B)は5～50%の割合で、単位(C)は30～90%の割合で存在し、この単位(C)における $R_{16}$ は下記式を有する基であることは理解される。

## 【0043】

## 【化10】



20

## 【0044】

(式中、 $q = 0$ である場合には、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 及び $R_{19}$ は同じでも異なってもよく、各々水素原子、メチル残基、ヒドロキシル残基、アセトキシ残基又はアミノ残基、1つ以上の窒素原子で中断されてもよく及び／又は1つ以上のアミン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキルチオ基又はスルホン基で置換されてもよいモノアルキルアミン残基又はジアルキルアミン残基、アルキル基がアミン残基をもったアルキルチオ残基であり、この場合、基 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ の少なくとも1つは水素原子であり；

$q = 1$ である場合には、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 及び $R_{19}$ は各々水素原子である。)

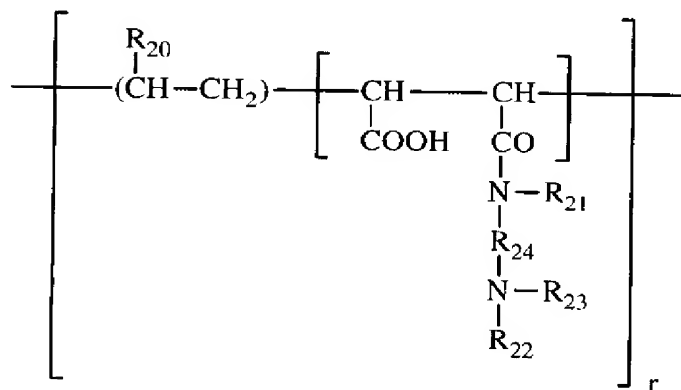
30

(6) キトサンのN-カルボキシル化から誘導されたポリマー、例えば、ヤンデッカー社からEVALISAN(登録商標)の商品名で販売されているN-カルボキシメチルキトサン又はN-カルボキシブチルキトサン。

(7) フランス特許第1 400 366号に記載され、下記式に対応するポリマー。

## 【0045】

## 【化11】



40

## 【0046】

50

(式中、 $R_{20}$  は水素原子、 $CH_3O$  基、 $CH_3CH_2O$  基又はフェニル基であり、 $R_{21}$  は水素原子又は低級アルキル基、例えば、メチル又はエチルであり、 $R_{22}$  は水素原子又は $C_1-C_6$  低級アルキル基、例えば、メチル又はエチルであり、 $R_{23}$  は $C_1-C_6$  低級アルキル基、例えば、メチル又はエチル又は式： $-R_{24}-N(R_{22})_2$  に対応する基であり、 $R_{24}$  は $-CH_2-CH_2-$  基、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$  基又は $-CH_2-CH(CH_3)-$  基であり、 $R_{22}$  は上記の意味をもつ。)

(8) 下記より選ばれる $-D-X-D-X-$ 型の両性ポリマー。

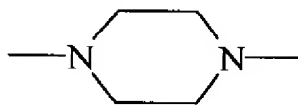
(a) 下記式の単位を少なくとも1つ含む化合物に対するクロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムの作用のよって得られるポリマー。



(式中、Dは下記基

【0047】

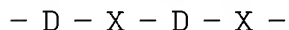
【化12】



【0048】

であり、Xは記号E又はE'であり、E又はE'は同じでも異なってもよく、主鎖に炭素原子7個までを有する直鎖又は分枝鎖を含むアルキレン基であり、無置換又はヒドロキシル基で置換され、酸素原子、窒素原子、イオウ原子のほかに、1~3個の芳香環及び/又は複素環を含むことができる2価基であり、酸素原子、窒素原子、イオウ原子はエーテル基、チオエーテル基、スルホキシド基、スルホン基、スルホニウム基、アルキルアミン基又はアルケニルアミン基、ヒドロキシル基、ベンジルアミン基、アミノキシド基、第四級アンモニウム基、アミド基、イミド基、アルコール基、エステル基及び/又はウレタン基の形で存在する。)

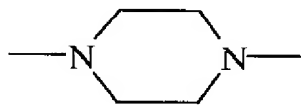
(b) 下記式を有するポリマー。



(式中、Dは下記基

【0049】

【化13】



【0050】

であり、Xは記号E又はE'と少なくとも一度のE'であり；Eは上記の意味をもち、E'は主鎖に炭素原子7個までを有する直鎖又は分枝鎖をもつアルキレン基であり、無置換又は1つ以上のヒドロキシル基で置換され、1つ以上の窒素を有する2価基であり、窒素原子が酸素原子で中断されていてもよく、1つ以上のカルボキシル官能基又は1つ以上のヒドロキシル官能基を必ず含むアルキル鎖で置換され、クロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムと反応させることによりベタイン化されている。)

(9) ( $C_1-C_5$ ) アルキルビニルエーテル/マレイン酸無水物コポリマー、マレイン酸無水物はN,N-ジアルキルアミノアルキルアミン、例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルアミンによるセミアミノ化又はN,N-ジアルカノールアミンによるセミエステル化で部分的に変性されている。これらのコポリマーは、ビニルカプロラクタムのような他のビニルモノマーを含むこともできる。

【0051】

10

20

30

40

50

有益な非イオンポリマーは、例えば、下記のものより選ばれる。

- (a) ビニルピロリドン、
- (b) ビニルピロリドンと酢酸ビニルのコポリマー、
- (c) ポリアルキルオキサゾリン、例えば、ダウケミカル社から P e o x (登録商標) 5 0 0 0 0、P e o x (登録商標) 2 0 0 0 0 0、P e o x (登録商標) 5 0 0 0 0 の商品名で販売されているポリエチルオキサゾリン、
- (d) 酢酸ビニルホモポリマー、例えば、ヘキスト社から A P P r e t a n (登録商標) E M の商品名で販売されている製品又はローン・ポーレンク社から R h o d o P a s (登録商標) A 0 1 2 の商品名で販売されている製品、
- (e) 酢酸ビニルとアクリル酸エステルのコポリマー、例えば、ローン・ポーレンク社から R h o d o P a s (登録商標) A D 3 1 0 の商品名で販売されている製品、
- (f) 酢酸ビニルとエチレンのコポリマー、例えば、ヘキスト社から A P P r e t a n (登録商標) T V の商品名で販売されている製品、
- (g) 酢酸ビニルとマレイン酸エステルのコポリマー、例えば、マレイン酸ジブチル、例えば、ヘキスト社から A P P r e t a n (登録商標) M B E x t r a の商品名で販売されている製品、

#### 【0052】

- (h) ポリエチレンとマレイン酸無水物のコポリマー、
- (i) ポリ(アルキルアクリレート)やポリ(アルキルメタクリレート)、例えば、マツモト社から M i c r o P e a r l (登録商標) R Q 7 5 0 の商品名で販売されている製品又は B A S F 社から L u k y d r a n (登録商標) A 8 4 8 S の商品名で販売されている製品、
- (j) アクリル酸エステルコポリマー、例えば、アルキルアクリレートとアルキルメタクリレートのコポリマー、例えば、ローム & ハース社から P r i m a l (登録商標) A C - 2 6 1 K や E u d r a 9 i t (登録商標) N E 3 0 D の商品名で、B A S F 社から A c r o n a l (登録商標) 6 0 1、L u k y d r a n (登録商標) L R 8 8 3 3 又は 8 8 4 5 の商品名で、ヘキスト社から A P P r e t a n (登録商標) N 9 2 1 2 又は N 9 2 1 3 の商品名で販売されている製品、
- (k) アクリロニトリルと、例えば、ブタジエンとアルキル(メタ)アクリレートより選ばれた非イオンモノマーのコポリマー、日本ゼオンから N i P o l (登録商標) L X 5 3 1 B の商品名で販売されている製品又はローム & ハース社から C J 0 6 0 1 B の商品名で販売されている製品を挙げることができる。

#### 【0053】

- (l) ポリアミド、例えば、ローン・ポーレンク社から販売されている製品 E S t a P o r (登録商標) L O 1 1、
- (m) 未変性又は化学変性非イオングアガム。未変性グアガムは、例えば、ウニベクチン社から V i d o 9 u m (登録商標) G H 1 7 5 の商品名で、メイホール社から J a 9 u a r (登録商標) C の商品名で販売されている製品である。変性グアガムは、好ましくは、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>ヒドロキシアルキル基、好ましくはヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基又はヒドロキシブチル基で変性される。ヒドロキシアルキル基で任意により変性されたそのような非イオングアガムは、例えば、メイホール社から J a 9 u a r (登録商標) H P 8、J a 9 u a r (登録商標) H P 6 0 や J a 9 u a r (登録商標) H P 1 2 0、J a 9 u a r (登録商標) D C 2 9 3 や J a 9 u a r (登録商標) H P 1 0 5 の商品名で又はアクアロン社から G a l a c t a S o l (登録商標) 4 H 4 F D 2 の商品名で販売されている。

#### 【0054】

有益なポリマーとしてポリシロキサン部分と非シリコーン有機鎖からなる部分を含むグラフトシリコーン型の膜形成ポリマーを用いることが可能であり、2つの部分の一方はポリマーの主鎖を構成し、もう一方は前記主鎖にグラフトされている。

これらのポリマーは、例えば、欧州特許出願第 0 4 1 2 7 0 4 号、同第 0 4 1 2

10

20

30

40

50

707号、同第0640105号、国際出願第95/00578号、欧州特許出願第0582152号、国際出願第93/23009号の特許出願や米国特許第4693935号、同第4728571号、同第4972037号の特許に記載されている。

これらのポリマーは、アニオン、カチオン、非イオン又は両性であってもよいが、好ましくはアニオン又は非イオンである。

そのようなポリマーは、例えば、下記のものから形成されたモノマー混合物からフリーラジカル重合により得ることができる。

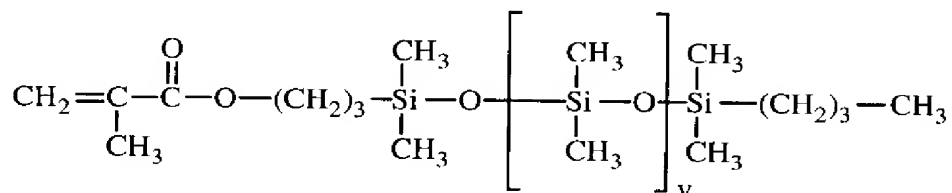
a) 50質量%～90質量%のセトセブチルアクリレート、

b) 0質量%～40質量%のアクリル酸、

c) 5質量%～40質量%の下記式を有するシリコンマクロマー。

【0055】

【化14】



【0056】

(式中、vは5～700の範囲にある数であり、質量%はモノマーの全重量に対して計算される。)

グラフトシリコンポリマーの他の例は、特に、チオフロピレン型の結合鎖単位を介してポリ(メタ)アクリル酸型やポリアルキル(メタ)アクリレート型の混合ポリマー単位がグラフトされているポリジメチルシロキサン(PDMS)、又はチオフロピレン型の結合鎖単位を介してポリイソブチル(メタ)アクリレート型のポリマー単位がグラフトされているポリジメチルシロキサン(PDMS)である。

ウレタン単位を含むポリマーを用いることもできる。これらのポリウレタンは、官能基化或いは非官能基化であってもよく、シリコン或いは非シリコンであってもよく、カチオン、非イオン、アニオン又は両性であってもよい。特に標的にされるポリウレタンは、欧州特許出願第0751162号、同第0637600号、同第0648485号、フランス特許出願第2743297号の出願人が所有者である特許出願、また、BASF社の欧州特許出願第0656021号、国際出願第94/03510号の特許出願、ナショナルスターチ社の欧州特許出願第0619111号の特許出願に記載されているものである。本発明に特に適したポリウレタンとして、BASF社からLuvisett Plus(登録商標)やLuvisett Plusの商品名で販売されている製品を挙げることができる。

有益なポリマー、即ち、固定ポリマー及び/又はコンディショナポリマーは化粧効果を得るのに十分な量で本発明の毛髪用組成物に存在する。

その量は、一般的には0.01質量%～20質量%であり、好ましくは0.1～10質量%である。

【0057】

化粧品に許容する水性媒体は、水のみ、又は水と1種以上の化粧品に許容する水混和性溶媒、例えば、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>低級アルコール、特にエタノール、イソフロパノール、セトセブチタノール又はn-ブタノールの混合液からなってもよい。

本発明の組成物は、また、揮発性又は非揮発性シリコン、アニオン、カチオン、両性又は非イオン界面活性剤、真珠光物質、乳白剤、顔料や着色剤、オイル、セラミドを含むワックス、有機又は鉱物のUVスクリーニング剤、フリーラジカルスカベンジャー、ビタミン

10

20

30

40

50

ン類、タンパク、フケ止め剤、可塑剤、PHを調整固定する物質、酸化防止剤、防腐剤、ヘアダイ前駆物質又は酸化剤のような化粧品添加剤及び／又は配合補助剤を含有する。当業者は、本発明の組成物の有利な性質を損なわないように任意の添加剤とその量を注意して選定する。

上記のように線状ブロックコポリマーを用いることにより濃厚化又はゲル化される本発明の毛髪用組成物は、毛髪に適用しやすくすることができるいずれの形であってもよい。好ましくは、硬い或いは硬くない、濃厚ローション、水性又は水性アルコールゲル、クリーム又はペーストである。

これらの組成物は、１種以上の噴射剤の存在下にエアゾール装置にパッケージされてもよい。これらの噴射剤は、好ましくはジメチルエーテル、 $C_3 - 5$  アルカン、1, 1-ジフルオロエタン、ジメチルエーテルと $C_3 - 5$  アルカンの混合物、1, 1-ジフルオロエタンとジメチルエーテル及び／又は $C_3 - 5$  アルカンの混合物より選ばれる。

次の実施例によって本発明を具体的に説明する。

#### 【0058】

##### 実施例

従来技術のポリマー（比較例）、本発明の２ブロックコポリマー（組成物A）、本発明の３ブロックコポリマー（組成物B）でそれぞれゲル化した２質量％のポリビニルピロリドン（固定ポリマー）として（PVP）を含むスタイリングゲルを調製する。

#### 【0059】

	比較例	組成物A	組成物B
架橋ポリ(アクリル酸) <sup>(a)</sup>	1%		
2ブロックコポリマー <sup>(b)</sup>		1%	
3ブロックコポリマー <sup>(c)</sup>			1%
ポリビニルピロリドン <sup>(d)</sup> (固定ポリマー)	2%	2%	2%
芳香剤	適量	適量	適量
エタノール	10%	10%	10%
アミノメチルプロパノール	適量 pH 7	適量 pH 7	適量 pH 7
水	適量 100%	適量 100%	適量 100%

(a) 3V社から販売されているSYNTHALEN（登録商標）K

(b) ポリマーソース社から販売されているポリ（スチレン-*b*-アクリル酸）：

スチレンブロックの分子量： 1500

アクリル酸ブロックの分子量： 44000

(c) ポリマーソース社から販売されているポリ（スチレン-*b*-アクリル酸-*b*-スチレン）

各スチレンブロックの分子量： 1000

アクリル酸ブロックの分子量： 40000

(d) ISP社から販売されているPVP K80

#### 【0060】

組成物 A と B の各々と比較例の組成物を短い (5 ~ 10 cm) 栗色の欧州人の 10 人の頭髪に 5 g / 頭髪の割合で適用する。

上記 3 種の組成物で扱った毛髪の保持特性を 0 (固定なし) ~ 5 (非常に高い固定) の範囲内にある段階基準に従い 5 人の専門家によって評価する。下の図は、全員の専門家が示す段階の平均である。

組成物 A (本発明) : 4.3

組成物 B (本発明) : 4.7

比較例 : 3.4

これらの結果は、スタイリング組成物を濃厚化するために本発明に従って用いられた両親媒性線状ブロックコポリマーが所望の効果、即ち、固定効果を強化することを示している。特に、本発明の組成物で得られた固定レベル (固定ポリマー + 2 ブロック又は 3 ブロック両親媒性ブロックコポリマー) は従来技術の組成物 (固定ポリマー + カルボポールタイプの濃厚化ポリマー) で得られたものより著しく高い。

このようにスタイリング組成物における両親媒性線状ブロックコポリマーの使用は、固定ポリマーの濃度を上げずに高いレベルの固定を得ることを可能にする。ある量より多い固定ポリマーが艶のない外観又は粉末化作用のような望ましくない作用を生じるときに常に有利である。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 クロード デュビエ

フランス 7 8 1 5 0 レ シェネイ リュ エドモン ロスタン 9

(72)発明者 フランク ジルー

フランス 9 2 1 0 0 クリシー リュ マルティソ 1 5

Fターム(参考) 4C083 AA121 AC102 AC542 AC691 AC791 AC851 AD021 AD041 AD071 AD072

AD091 AD092 AD151 AD611 BB32 BB33 BB34 BB44 BB46 BB47

BB48 BB53 CC32 CC33 DD22 DD23 DD27 DD31 DD41 EE28